

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

☐ [Generate Collection](#)      [Print](#)

L26: Entry 3 of 3

File: DWPI

Mar 16, 1988

DERWENT-ACC-NO: 1988-115085

DERWENT-WEEK: 198817

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Plasma vapour deposition matrix surface coating method - involves forming oxy:carbonitride of e.g. silicon or aluminium on matrix to improve wear resistance

PATENT-ASSIGNEE: ORIENTAL ENG KK (ORIEN)

PRIORITY-DATA: 1986JP-0202943 (August 29, 1986)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 63060282 A</a>	March 16, 1988		005	
<input type="checkbox"/> <a href="#">JP 89019469 B</a>	April 11, 1989		000	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 63060282A	August 29, 1986	1986JP-0202943	

INT-CL (IPC): C23C 16/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63060282A

BASIC-ABSTRACT:

Matrix surface is coated by introducing the gas contg. one of Si, B, Al, cpd. of Gp. 4a, 5a and 6a metals, H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>, or NH<sub>3</sub> or N<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub> and CO or CO<sub>2</sub>, into reaction vessel, adjusting the pressure in the vessel to 0.01-10 Torr, heating the matrix to 100-1000 deg.C, at the same time, generating plasma in the vessel, to form oxy-carbonitride of one of Si, B, Al, Gp. 4a, 5a, and 6a metals on the surface of the matrix.

USE - Oxy-carbonitride can be formed on the matrix surface for improving wear resistance. Thickness of the coating, adherence and physical properties can be controlled.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63060282A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-E02;

[Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-60282

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月16日

C 23 C 16/30  
16/506554-4K  
6554-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 プラズマ蒸着式基体表面被覆方法

⑯ 特 願 昭61-202943

⑰ 出 願 昭61(1986)8月29日

⑱ 発 明 者 河 田 一 喜 埼玉県朝霞市栄町3丁目6番33号

⑲ 出 願 人 オリエンタルエンヂニアリング株式会社  
東京都荒川区西日暮里2丁目25番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 森 哲 也 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

プラズマ蒸着式基体表面被覆方法。

## 2. 特許請求の範囲

- (1) Si, B, Al, 周期律表の4A, 5A, 6A族金属の化合物のうちの1種と水素と窒素又はアンモニアあるいは窒素及びアンモニアと一酸化炭素又は二酸化炭素とを主成分とするガスを反応容器に導入し、その反応容器の内圧力を0.01~10 Torrにし、被処理基体を100~1000°Cに加熱するとともに、反応容器内にプラズマを発生させ、プラズマ化学反応させることによって、被処理基体表面に、Si, B, Al, 周期律表の4A, 5A, 6A族金属の1種の酸炭窒化物を形成することを特徴とするプラズマ蒸着式基体表面被覆方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、プラズマ化学反応により、被処理基体の表面部に、耐摩耗性を向上させる酸炭窒化

物を被覆形成する、プラズマ蒸着式基体表面被覆方法に関する。

(従来の技術とその問題点)

金属、セラミックス等の基体表面に、耐摩耗性に優れた高融点化合物の被覆を形成する方法としては、従来、化学的蒸着法(以下CVD法という。)及び物理的蒸着法(以下PVD法という。)が知られている。

CVD法では、高融点化合物の被覆の形成が、900~1200°Cで行われるため、基体が溶物あるいは細物等のように変形を起こし易い形状のものである場合とか、融点の低い材質のものである場合とかには、適用できないという制限があった。また、このCVD法を工具鋼に適用するとき、その処理温度が高いため、基体の硬さが低下し、真空炉等によって再焼入れ、焼戻しする必要があり、処理コストが高くなるという問題点があった。

一方、PVD法では、高融点化合物の被覆を200~800°Cという低温で行うことができる

ため、種々の用途において実用化されている。しかしながら、PVD法は、 $10^{-4}$ Torr以下という高真空の処理圧力であるから、蒸発した金属等が一定方向のみにしか飛散せず、基体の一方向しか良好な被覆ができない。つまり、つきまわりが悪い。そのため、基体を自公転させなければならず、コーティングコストが高くなり、応用範囲が狭いという問題点があった。また、PVD法で形成した被覆は、CVD法で形成した被覆より一般的に密着性が悪いといわれている。

そこで、CVD法とPVD法の長所だけを取り入れたプラズマCVD法が開発されている（特公昭59-13586号公報参照）。これは、従来より多く使われているイオン窒化法と同じ原理によるものであり、反応容器に流すガスの中に金属ハロゲン化物等を存在せしめるだけで、低温でつきまわりが優れている被覆が形成できることを特徴としている。

このプラズマCVD法により基体に $TiCN$  ( $TiC_xN_y$ ;  $x+y \leq 1$ ) 等の炭窒化物で被

いることによって、基体との密着性の優れた被覆を形成する方法を提供する。

すなわち、この発明は、Si, B, Al, 周期律表の4A, 5A, 6A族金属の化合物のうちの1種と水素と窒素又はアンモニアあるいは窒素及びアンモニアと一酸化炭素又は二酸化炭素とを主成分とするガスを反応容器に導入し、その反応容器の内圧力を0.01~10Torrにし、被処理基体を100~1000°Cに加熱するとともに、反応容器内にプラズマを発生させ、プラズマ化学反応させることによって、被処理基体表面に、Si, B, Al, 周期律表の4A, 5A, 6A族金属の1種の酸炭窒化物を形成することを特徴とするプラズマ蒸着式基体表面被覆方法に係る。

(作用)

ここで、形成される被覆膜の特性に影響する各因子について、それぞれ説明する。

(イ) 反応ガスについて

まず、反応容器に導入するガスは、Si, B, Al, 周期律表の4A, 5A, 6A族金属の化合

物する場合、窒素の供給源として窒素ガスあるいはアンモニアガスが用いられており、プラズマ化学反応上には問題はない。一方、炭素の供給源としては $CH_4$ ,  $C_2H_2$ 等の炭化水素系ガスが用いられる。この炭化水素系ガスは、CVD法のような高温域ではよく反応し、基体と炭化物被覆の密着性は良好であり、煤の発生も殆どない。しかしながら、プラズマCVD法のような低温域では、この炭化水素系ガスが十分に反応しなかったり、煤を発生するため、基体と炭窒化物被覆膜の密着性は悪く、反応容器内を煤で汚すこともあり、実用化には問題があった。

この発明は、プラズマ化学反応により、密着性の優れた酸炭窒化物を基体表面に形成する方法を提供して、かかる問題を解決することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

この発明は、上記の目的を達成するために、プラズマCVD法の炭素供給源として、炭化水素系ガスの代わりに、一酸化炭素又は二酸化炭素を用

物（以下ソースガスという。）のうちの1種と水素と窒素又はアンモニアあるいは窒素及びアンモニアと一酸化炭素又は二酸化炭素とを主成分とする。これらの混合ガスは、モル比で、ソースガス：水素：窒素又はアンモニア：一酸化炭素二酸化炭素 = 1 : 5 ~ 200 : 1 ~ 100 : 0.25 ~ 50に制御するのがよい。

その理由は、この値をはずすと、密着性及び均一性が悪く、しかも硬さ、色の良好な被覆膜は得られないことにある。

この場合、放電安定化あるいは反応制御用として、Ar, He, Ne等を導入してもよい。

(ロ) 処理圧力について

処理圧力が0.01未満では、複雑な形状の基体表面に微細で緻密な組織を有する被覆膜を均一に形成することができず、また、プラズマを直流電圧により発生する場合に、その発生が困難となる。

一方、処理圧力が10Torrを越えると、被覆膜は、粗雑で密度の低い組織や柱状組織になり易い。

そのため、この発明では、処理圧力を0.01～10 Torrの範囲とした。

#### (ハ) 処理温度について

基体温度が100°C未満では、微細で緻密な被覆膜が形成されず、基体と被覆膜との密着性が悪い。

一方、基体温度が1000°Cを越えると、被覆膜は粗雑な密度の低い組織や柱状組織になり、しかも基体の変形が生じる。

そのため、この発明では、基体の温度を100～1000°Cの範囲とした。

#### (ニ) プラズマ発生について

プラズマ発生方法としては、直流電圧、高周波、マイクロ波等を用いればよい。それぞれの出力は、反応装置の大きさ、基体表面積等によって変える必要がある。

この場合、プラズマは、化学反応を促進することと、基体を加熱することの両方の役目をなす。ただし、基体の加熱は、他にヒータを設けて行なうこととし、プラズマはあくまで化学反応促進の

あるいは窒素及びNH<sub>3</sub>、COとともに反応容器に送られるようになっている。この際、必要に応じて、Ar、He、Ne等を添加してもよい。

C源としてCOを用いる主たる理由は、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>等の炭化水素系ガスに比べて煤の発生が殆どなく、その添加量を多くできることにある。そのことにより、密着性の良好な被覆膜ができるとともに、蒸着速度も増すことができる。また、COを用いる理由は、その分子式より理解できるように、分子の中にOを持っているので、その添加量、処理条件等によっては、形成される被覆膜中にOが入り、酸炭窒化物被覆膜ができる。実際には、少量の炭窒化物を生成する。なお、炭素供給源として二酸化炭素の使用も可能である。

反応容器13内には、導入ガスを一定流量として流し、真空ポンプ9によって排気する場合、図中のコンダクタンスバルブ14を調節することによって、反応容器13内は0.01～10 Torrの適当な値に保つ。

前記TiCl<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>又はNH<sub>3</sub>、あるい

ために使う方が、被覆膜の厚さ、密着性、物性をうまく制御することができる。

このように、プラズマCVD法の低温域処理でも、一酸化炭素又は二酸化炭素は十分に反応し、煤を発生させることはない。

#### (実施例)

第1図に、この発明の方法で、TiCNOの被覆膜を基体表面に形成するための装置の概略を示してある。

この方法によれば、金属チタン源としてTiCl<sub>4</sub>を用い、そのTiCl<sub>4</sub>を入れたソースタンク7を、ソースタンク加熱用ヒータ8により加熱し、気体の状態のTiCl<sub>4</sub>をソースガス用流量計5を通して反応容器13に供給する。その場合、ソースタンク7、ソースタンク加熱用ヒータ8、及びソースガス用流量計5は、一定の温度に保持された恒温槽6に収納されている。この恒温槽5は、一旦気体になったTiCl<sub>4</sub>を液化させないためのものである。

上記TiCl<sub>4</sub>ガスは、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>又はNH<sub>3</sub>、

はN<sub>2</sub>及びNH<sub>3</sub>、COを主成分とするガスは、反応容器13内でプラズマとなり、そのプラズマ内で基体10の表面にTiCNOの被覆膜を形成させる。

この場合、基体10を陰極とし、反応容器13を陽極とし、直流電圧を印加することによりプラズマが発生する。ここで、基体(陰極)10と反応容器(陽極)13とは、絶縁材12によって電気的に絶縁されている。この場合、プラズマの発生だけで被覆膜を形成すると、プラズマによるスパッタリング効果により、蒸着速度が小さくなるため、反応容器13外側にヒータ11を設けて基体10の加熱をすることにより、プラズマ出力を押さえることができるので、蒸着速度を増すことができるとともに、均一な被覆もできる。

ここでは、プラズマの発生手段としては、直流電圧以外に、高周波、マイクロ波等を利用してもよく、また、ヒータを反応容器の内側に設置するようにしてもよい。

この実施例の実施手順は、凡そ次の通りである。

(i) 被処理品を治具の上に載置し、反応容器内の適切な位置に配置する。

(ii) 反応容器内を $10^{-1}$ Torr以下に排気する。

(iii)  $H_2$ 、 $Ar$ 又は $H_2 + Ar$ を $0.01 \sim 10$ Torrの必要値になるように反応容器内に導入する。

(iv) 直流電圧、高周波、マイクロ波等により反応容器内にプラズマを発生させ、被処理品表面をスパッタークリーニングし、その後、処理温度に加熱する。この場合、加熱手段として、ヒータを併用すれば均一な加熱ができるとともに、プラズマ出力を適正に制御し蒸着速度を上げることができる。

(v)  $Si$ 、 $B$ 、 $Al$ 並びに周期律表の4A、5A及び6A族の金属化合物の1種のガス状物質と $N_2$ 又は $NH_3$ あるいは $N_2$ 及び $NH_3$ と $CO$ 又は $CO_2$ とを反応容器に導入し、それらのガスと、 $H_2$ 、 $Ar$ との比率を一定値に制御し、更に $0.01 \sim 10$ Torrの処理圧力に保ち、必要時間プラズマ処理する。

次に、外部ヒータの出力を増して、被処理品を $550^\circ C$ に昇温し、その後、ガス成分比で $TiCl_4 : H_2 : N_2 : CO : Ar = 1 : 8 : 3 : 4 : 4 : 8$ の混合ガスを反応容器内が $2$ Torrになるように導入し、3時間プラズマ処理を続行した。

この結果、厚さ $6 \mu m$ の均一な $TiCNO$ と若干の $TiCN$ の被覆膜が、それぞれの被処理品表面に形成されたことが確認された。

この実施例は、基体表面に $TiCNO$ の被覆膜を形成する場合であるが、 $Ti$ 以外の例えば $Si$ 、 $B$ 、 $Al$ 、周期律表の4A、5A、6A族金属の酸炭窒化物の被覆膜を形成することも勿論可能である。

(効果)

この発明によれば、低温でも煤を発生させることなく、反応容器内で一酸化炭素又は二酸化炭素が十分に反応して、複雑な基体に酸炭化物の被覆膜を、緻密で均一にしかも密着性よく形成することができる。

(vi) その後、 $H_2$ を除いた他のガスの供給とプラズマ出力、ヒータ出力とを中止し、反応容器内圧力を $0.01 \sim 10$ Torrに保って冷却する。

この発明を更に具体的に実施すると、次のようになる。

被処理品としては、直径 $15 mm$ 、高さ $50 mm$ の寸法の $SKD11$ 、 $SKD61$ 、 $SKH51$ 、 $SUS304$ の鋼材それぞれ用い、第1図に示した装置に $TiCNO$ の被覆膜を以下の手順で形成した。

まず、被処理品を反応容器内治具に配置した後、反応容器内を $10^{-3}$ Torrに減圧し、その後、ガス成分比で $Ar : H_2 = 1 : 1$ の混合ガスを、反応容器内が $1$ Torrになるように制御して導入した。

そして、被処理品を陰極とし反応容器を陽極として、 $600 V$ の直流電圧を印加するとともに、外部ヒータにより、被処理品温度を $400^\circ C$ に保持し、30分間被処理品表面をプラズマによりスパッタークリーニングした。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の方法の実施に用いる装置の概略図であり、図中、1は $H_2$ 流量計、2は $Ar$ 流量計、3は $N_2$ 流量計、4は $CO$ 流量計、5はソースガス用流量計、6は恒温槽、7はソースタンク、8はソースタンク加熱用ヒータ、9は真空ポンプ、10は基体、11はヒータ、12は絶縁材、13は反応容器、14はコンダクタンスバルブである。

特許出願人

オリエンタルエンジニアリング株式会社

代理人

弁理士 森 哲也

弁理士 内藤 嘉昭

弁理士 清水 正

## 第 1 図

